

А.А. АНДРЕЕВ, д-р техн. наук, проф., ННЦ «ХФТИ», Харьков;
Г.И. КОСТЮК, д-р техн. наук, проф., НАКУ «ХАИ», Харьков;
Н.А. МИНАЕВ, инж., НАКУ «ХАИ», Харьков.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАЗМЕННО-ИОННЫХ НАНОПОКРЫТИЙ Ti-TiN В МЕДИЦИНЕ И В ТЕХНИКЕ

Подано результати дослідження нанопокриттів Ti-TiN. Отримано вакуумно-дугові багат шарові покриття Ti-TiN з товщиною шарів TiN 300 нм і шарів Ti близько 50 нм. Твердість покриттів становить 20...22 ГПа, що трохи нижче відомих значень для багат шарових покриттів TiN. Розмір кристалітів становить 24...25 нм для TiN і 15 нм для фази α -Ti. Спостерігається формування переважної орієнтації кристалітів TiN з віссю аксальної текстури, перпендикулярної площині поверхні росту. Показано можливість застосування цих покриттів у медицині.

Results of research nanostructure Ti-TiN are presented. Vakuumno-arc multilayered coverings TiN-Ti with thickness of layers TiN of 300 nanometers and layers Ti about 50 nanometers are received. Hardness of coverings makes 20 ... 22 ГПа that a little below known values for monolayer coverings TiN. The size makes 24-25 nanometers for TiN and 15 nanometers for a phase α -Ti. Formation of primary orientation TiN with an axis of an axial structure, a perpendicular plane of a surface of growth is observed. Possibility of application of these coverings in medicine is shown.

Представлены результаты исследования нанопокровтий Ti-TiN. Получены вакуумно-дуговые многослойные покрытия TiN-Ti с толщиной слоев TiN 300 нм и слоев Ti около 50 нм. Твердость покрытий составляет 20...22 ГПа, что несколько ниже известных значений для монослойных покрытий TiN. Размер кристаллитов составляет 24...25 нм для TiN и 15 нм для фазы α -Ti. Наблюдается формирование преимущественной ориентации кристаллитов TiN с осью аксиальной текстуры, перпендикулярной плоскости поверхности роста. Показана возможность применения этих покрытий в медицине.

1. Введение. Одним из наиболее широко применяемых материалов защитных покрытий является нитрид титана из-за его высоких физико-механических, антикоррозионных, теплофизических и других характеристик. При этом титан относительно дешевый по сравнению с другими тугоплавкими металлами и биологически безопасен.

Из равновесной фазовой диаграммы системы Ti—N [1] (рис. 1) видно, что возможно существование трех устойчивых твердых фаз: δ -TiN с кубической кристаллической структурой B1-NaCl, которая остается устойчивой в широкой области гомогенности и может содержать от 37,5 до 52 ат. % азота; гексагональной фазы α -Ti, которая может содержать от 2,4 до 26 ат. % N и фазы β -Ti, содержащей около 1 ат. % N при 1000 °C [2], а также фазы ϵ -Ti₂N, которая кристаллизуется в виде тетрагональной структуры и существует в относительно узком диапазоне (примерно 31,5...33,7 ат. % N при 1000 °C).

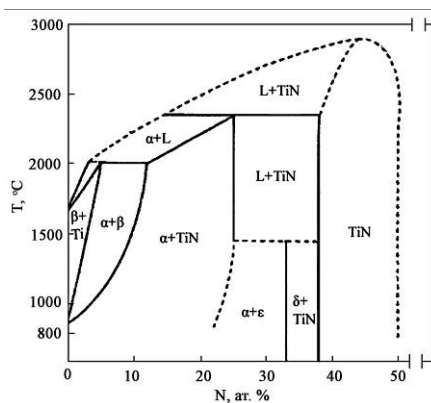


Рис. 1. Равновесная фазовая диаграмма системы Ti–N [1]

В качестве защитных покрытий используются, в основном, только их поликристаллические покрытия стехиометрического и нестехиометрического составов, которые могут применяться как износостойкие, антикоррозионные и биологически индифферентные и др.

Монослойные TiN покрытия, использующиеся для этих целей, обычно имеют твердость 24...28 ГПа и внутренние сжимающие напряжения около 2...4 ГПа [3]. Эти напряжения создают в подложке растягивающие напряжения, которые снижают ее усталостную прочность. Также известно, что для уменьшения разупрочняющего воздействия покрытия на подложку (т.е. для снижения сжимающих напряжений в покрытии) и увеличения усталостной прочности изделий с покрытиями применяются многослойные структуры TiN-Ti [4]. В частности, нанесение покрытий TiN-Ti на поршневые кольца двигателя внутреннего сгорания увеличило их срок службы в три раза по сравнению с кольцами без покрытий и в 1,7 раза - по сравнению с кольцами, покрытыми гальваническим хромом. При этом износ цилиндров уменьшился на 30 % [5]. Такие многослойные конструкции также увеличивают коррозионное сопротивление покрытия, так как препятствуют росту в нем сквозных столбчатых зерен, облегчающих создание сквозных пор.

Целью данной работы является исследование свойств многослойных покрытий TiN-Ti, которые используются для антикоррозийной защиты, а также увеличения биологической индифферентности и износостойкости изделий.

2. Методика получения и исследования покрытий. Образцы были получены при использовании вакуумно-дуговой установки «Булат-6» (рис. 2) [6].

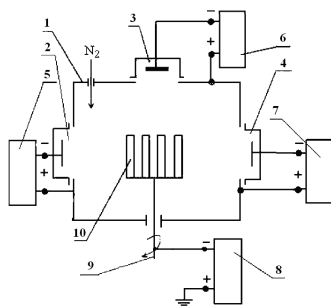


Рис. 2. Схема вакуумно-дуговой установки «Булут-6»:

1 – корпус вакуумной камеры; 2, 3, 4 – вакуумно-дуговые испарители; 5, 6, 7 – источники питания испарителей; 8 – источник питания подложки; 9 – поворотное устройство; 10 – обрабатываемые изделия

Полированные подложки из нержавеющей стали X18H9T с размерами 18x19x2 мм и медной фольги толщиной 0,2 мм предварительно промывали щелочным раствором в ультразвуковой ванне, затем дистиллированной водой и помещали в вакуумной камере на поворотном устройстве. После откачивания вакуумной камеры до давления $1 \cdot 10^{-3}$ Па на подложки подавали отрицательный потенциал 1000 В и при токе дуги 90 А производили очистку и активацию их поверхности бомбардировкой ионами титана в течение 3...4 мин. Затем в камеру напускали азот, на подложки подавали отрицательный потенциал смещения величиной - 200 В. Ток дугового разряда в испарителе – 110 А. При осаждении слоя TiN давление азота составляло 0,54 Па, во время осаждения титанового слоя подачу азота в камеру прекращали, и давление остаточных газов устанавливалось на уровне $1 \cdot 10^{-3}$ Па. Толщина слоя TiN составляла 300 нм, толщина слоя Ti – 50 нм. Толщина слоя титана была выбрана из тех соображений, что в процессе его осаждения количество и размеры капельной фазы увеличиваются, что способствует увеличению пористости покрытия в целом и, таким образом, снижает его антикоррозионные свойства. Поэтому была выбрана толщина этого слоя 50 нм.

Фазовый состав и структурное состояние исследовались методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3М в излучении Cu-K α . Съемка дифракционного спектра для фазового анализа проводилась в схеме θ -2 θ сканирования с фокусировкой по Брегу – Брентано в интервале углов от 25...90 град и в поточечном режиме с шагом сканирования $\Delta(2\theta) = 0,05...0,2$ град и длительностью накопления импульсов в каждой точке 20...40 с. Для расшифровки дифрактограмм использовалась база дифракционных данных JCPDS. Размер кристаллитов определялся по уширению первых дифракционных линий (для наименьшего влияния микродеформации) из соотношения Селякова – Шеррера [7].

Морфология поверхности, а также микрофрактографии покрытий,

подвергнутых разрушению изгибом, исследовались на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-840.

Твердость измеряли микротвердомером ПМТ-3.

3. Результаты и их обсуждение. Морфология поверхности покрытий, осажденных при постоянном потенциале подложки - 200 В, осажденных при давлении 0,54 Па (верхний слой) показана на рис. 3. Поверхность покрытия ячеистая с размерами ячеек 0,2...4 мкм, на ней присутствуют макрочастицы (капли) с размерами примерно 0,1...10 мкм (рис. 3).

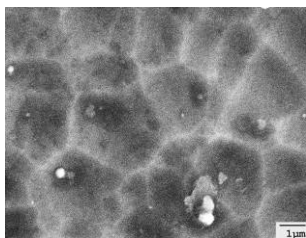


Рис. 3. Морфология поверхности покрытия TiN-Ti (наружный слой TiN)

Возможной причиной возникновения ячеек является неравномерное распыление поверхности растущего покрытия ионами из газометаллической плазмы, ускоренными отрицательным потенциалом подложки, в процессе осаждения [8]. Анализ фазового состава и структурного состояния по данным рентгенодифракционных исследований показал, что на дифракционных спектрах выявляются рефлексы, принадлежащие двум фазам α -Ti и δ -TiN (рис. 4).

Наблюдается формирование преимущественной ориентации кристаллитов с осью аксиальной текстуры [111], перпендикулярной плоскости поверхности роста.

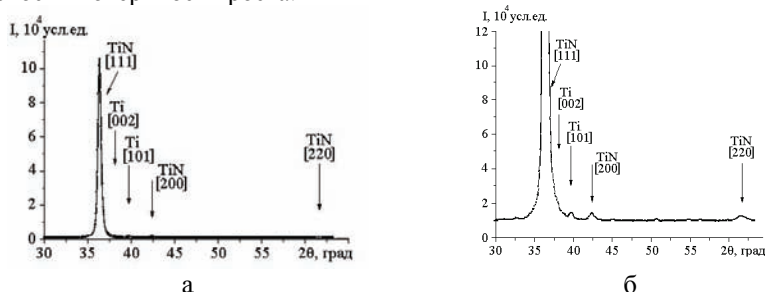


Рис. 4. Участки дифракционных спектров от покрытий TiN-Ti. Общий вид (а) и детализация дифракционных пиков малой интенсивности (б)

Наиболее интенсивные относятся к основной TiN фазе с кубической кристаллической структурой B1-NaCl, а значительно менее интенсивные – к фазе α -Ti с относительным объемным содержанием менее 6%.

Размер кристаллитов, определенный из соотношения Селякова – Шеррера, составляет 24...25 нм для TiN и 15 нм для фазы α -Ti. Структура покрытий столбчатая (рис. 5), их твердость составляет 20...22 ГПа.

Проведенные исследования структуры и физико-механических характеристик покрытия TiN показывают, что по физико-механическим характеристикам и многолетней практики использования этого покрытия в медицине на имплантатах, зубных коронках и других деталях медицинского назначения позволяют утверждать, что это покрытие будет эффективным в медицинской технике.

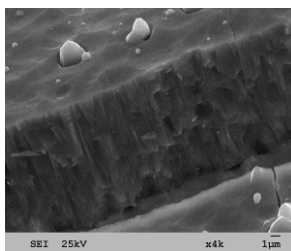


Рис. 5. Микрофрактограмма излома покрытия TiN-Ti (постоянный отрицательный потенциал подложки – 200 В)

4. Выводы. Получены вакуумно-дуговые многослойные покрытия TiN-Ti с толщиной слоев TiN 300 нм и слоев Ti около 50 нм. Твердость покрытий составляет 20...22 ГПа, что несколько ниже известных значений для монослойных покрытий TiN. Размер кристаллитов составляет 24...25 нм для TiN и 15 нм для фазы α -Ti. Наблюдается формирование преимущественной ориентации кристаллитов TiN с осью аксиальной текстуры [111], перпендикулярной плоскости поверхности роста. Показана возможность применения этих покрытий в медицине.

Список литературы: 1. S. PalDey, S.C. Deevi. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: A review // Materials Science and Engineering. 2003, A 342, p. 58 – 79. 2. S. Sambasian and W.T. Petuskey. Phase chemistry in the Ti-Si-N system: Thermochemical review with phase stability diagrams // Journal of Materials Research. 1994, v. 9, N 9 p. 2362 – 2369. 3. H. Ljungcrantz, L. Hultman and J.-E. Sundgren. Ion induced stress generation in arc-evaporated TiN films // Journal of Applied Physics. 1995, v. 78 (2), p. 832 – 837. 4. M. Bromark, M. Larsson, Wear of Ti/TiN multilayer coatings // Surface and Coatings Technology. 1997, v. 90, p. 217 – 223. 5. V.V. Lyubimov, A.A. Voevodin, A.L. Development and testing of multilayer physically vapour deposited coatings for piston rings // Surface and Coatings Technology. 1992, v. 52, p. 145 – 151. 6. Андреев А.А., Саблев Л.П. Вакуумно-дуговые покрытия. - Х.: ННЦ ХФТИ, 2010. - 317 с. 7. Палатник Л.С., Фукс М.Я. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. – М.: Наука, 1972. – 320 с.

Поступила в редколлегию 7.07.11